

(C) WPI / DERWENT

AN - 2001-573707 [65]

AP - JP20000229893 20000728

CPY - MITG

DC - A60 E31 G01 G08 L03 P84 S06 V02

DR - 1514-S 1514-U 1543-S 1543-U 1729-S 1729-U 1741-S 1741-U 1966-U

FS - CPI;GMPI;EPI

IC - C01G49/08 ; C09C1/24 ; G03G9/083 ; G03G9/107 ; H01F1/11

MC - A08-E02 E31-P05A E35-C E35-K02 E35-U05 G01-A02 G01-A05 G01-A06 G01-A10
L03-B02B2

- S06-A04C9 V02-A01B

M3 - [01] A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
M904 M905 M910 Q130 Q333 R032 R036; R01966-K R01966-M; 1966-U- [02] A313 A426 A430 A940 A980 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C550 C801
C802 C803 C804 C805 C807 M411 M720 M782 M904 M905 N301 N309 N382 N513
Q130 Q333 R032 R036; 0044-64601-K 0044-64601-M 0044-64601-P- [03] A426 A940 C108 C316 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 M411 M730
M904 M905 M910; R01729-K R01729-S; 1729-S 1729-U- [04] A430 A940 C108 C316 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 M411 M730
M904 M905 M910; R01741-K R01741-S; 1741-S 1741-U- [05] A111 A940 B114 B701 B702 B712 B713 B720 B831 B832 C408 C802 C803
C804 C805 C807 M411 M730 M904 M905; RA06Q9-K RA06Q9-S- [06] A111 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M730 M904 M905 M910; R01543-K R01543-S; 1543-S 1543-U- [07] A111 A940 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805 C807 M411 M730
M904 M905 M910; R01514-K R01514-S; 1514-S 1514-U

PA - (MITG) MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

PN - JP2001106530 A 20010417 DW200165 C01G49/08 008pp

PR - JP19990216021 19990729

XA - C2001-170687

XIC - C01G-049/08 ; C09C-001/24 ; G03G-009/083 ; G03G-009/107 ; H01F-001/11

XP - N2001-427737

AB - JP2001106530 NOVELTY - Inner and/or surface of particle with number
average particle diameter of 0.1-1 μ m contains 20 weight percent
(wt.%) or more of more than at least zinc, silicon and aluminum
component. When accumulation number of primary particle respectively
sets to particle diameter of D50, D90 and D95 at particle number of
50%, 90% and 95%, the following relations are satisfied: 5D50 at most
D90, 5D50 at most D95.- USE - As color pigment for coating material, ink, magnetic toner,
magnetic carrier, and rubber and plastics.- ADVANTAGE - The iron oxide particle has excellent heat resistant.
Balance of coloring strength, masking strength, color phase and mixing
property with resin, is maintained.

- (Dwg.0/0)

CN - R01966-K R01966-M 0044-64601-K 0044-64601-M 0044-64601-P R01729-K
R01729-S R01741-K R01741-S RA06Q9-K RA06Q9-S R01543-K R01543-S
R01514-K R01514-S

DRL - 1966-U 1729-S 1729-U 1741-S 1741-U 1543-S 1543-U 1514-S 1514-U

IW - IRON OXIDE PARTICLE PIGMENT COATING MATERIAL MORE ZINC SILICON
COMPONENT INNER SURFACE PARTICLE PRESET NUMBER AVERAGE PARTICLE
DIAMETERIKW - IRON OXIDE PARTICLE PIGMENT COATING MATERIAL MORE ZINC SILICON
COMPONENT INNER SURFACE PARTICLE PRESET NUMBER AVERAGE PARTICLE
DIAMETER

NC - 001

OPD - 1999-07-29

ORD - 2001-04-17

PAW - (MITG) MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

TI - Iron oxide particle as color pigment for coating material, has more than at least zinc, silicon and aluminum component in inner and/or surface of particle with preset number average particle diameter

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-106530

(P2001-106530A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 0 1 G 49/08		C 0 1 G 49/08	B
			A
G 0 3 G 9/083		H 0 1 F 1/11	L
9/107		C 0 9 C 1/24	
H 0 1 F 1/11		G 0 3 G 9/08	3 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-229893 (P2000-229893)	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎 1 丁目 11 番 1 号
(22) 出願日	平成12年7月28日 (2000.7.28)	(72) 発明者	箕輪 光 岡山県玉野市日比 6-1-1 三井金属鉱業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-216021	(72) 発明者	島村 宏之 東京都品川区大崎 1-11-1 三井金属鉱業株式会社内
(32) 優先日	平成11年7月29日 (1999.7.29)	(72) 発明者	渡辺 広幸 岡山県玉野市日比 6-1-1 三井金属鉱業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 酸化鉄粒子

(57) 【要約】

【課題】 着色力、隠蔽力、色相、樹脂との混練性のバランスが取れ、かつ耐熱性に優れた酸化鉄粒子を提供する。

【解決手段】 個数平均粒子径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、全粒子のうちの20重量%以上の粒子内部及び／又は表面に亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上が存在し、かつ一次粒子の小粒径側からの累積個数が全粒子個数の50%、90%及び95%における粒子径をそれぞれ D_{50} 、 D_{90} 、 D_{95} としたときに、下記式 (1) 及び (2) を満足することを特徴とする酸化鉄粒子。

$$1. \quad 5 D_{50} \leq D_{90} \quad \cdots \quad (1)$$

$$2. \quad 5 D_{50} \leq D_{95} \quad \cdots \quad (2)$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 個数平均粒子径が0.1～1μm、全粒子のうちの20重量%以上の粒子内部及び／又は表面に亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上が存在し、かつ一次粒子の小粒径側からの累積個数が全粒子個数の50%、90%及び95%における粒子径をそれぞれ D_{50} 、 D_{90} 、 D_{95} としたときに、下記式(1)及び(2)を満足することを特徴とする酸化鉄粒子。

$$1. \quad 5D_{50} \leq D_{90} \quad \dots \quad (1)$$

$$2. \quad 5D_{50} \leq D_{95} \quad \dots \quad (2)$$

【請求項2】 上記粒子内部及び／又は表面に存在する亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分が酸化鉄粒子全体に対して各元素に換算して合計0.2～5重量%である請求項1に記載の酸化鉄粒子。

【請求項3】 上記酸化鉄粒子：酸化チタンの重量比を6：100で混合した際の、色差計で測定したL値が40以下、かつa値が0以下であり、この混合粉末を空気中で180℃、3時間処理した時の粉体の色差ΔEが0.5以下である請求項1又は2に記載の酸化鉄粒子。

【請求項4】 上記酸化鉄粒子を空気中で180℃、3時間処理した時の下式で示されるFeO維持率が80%以上である請求項1、2又は3に記載の酸化鉄粒子。

$$FeO \text{維持率}(\%) = 100 \times \frac{\text{熱処理後FeO含有率(重量\%)}}{\text{熱処理前FeO含有率(重量\%)}$$

【請求項5】 形状が八面体である請求項1～4のいずれかに記載の酸化鉄粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主に塗料用、インキ用、磁性トナー用、磁性キャリア用、ゴム・プラスチック用の着色顔料等として好適であり、適度な着色力、隠蔽力、色相、樹脂との良好な混練性を有し、かつ耐熱性に優れた酸化鉄粒子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】酸化鉄粒子は、各種分野、具体的には塗料用、インキ用、磁性トナー用、磁性キャリア用、ゴム・プラスチック用の着色顔料等に広く利用されており、特に磁性酸化鉄粒子は乾式電子複写機、プリンタ等の磁性トナー用材料粉として多用されている。

【0003】上記いずれの分野においても高性能化、高品質化の要求はとどまるところがなく、酸化鉄粒子は着色顔料として求められる着色力、隠蔽力、色相をバランス良く適度に兼備していることが要求される。このような要求を満たす大きな要因としては、酸化鉄粒子の粒度分布が挙げられる。

【0004】一般的に、各種無機粉体は、目標の粒度を設定し、製造諸条件を調整することにより製造されるが、100%目標の粒度を得ることは困難で、なるべく上記製造諸条件の安定を図ることにより、粒度分布は調

整される。

【0005】この粒度分布の変動、すなわち酸化鉄粒子の粒径のバラツキは、酸化鉄粒子を樹脂と混練した際の着色力に大きな影響を与える。この事実、例えば特開平6-310317号公報の「粒状マグネタイト粒子粉末は、出来るだけ少量で着色することができれば、取扱い等の作業性の面からはもちろん省資源、省エネルギーの面からも有利であることから・・・着色力ができるだけ高いことが要求される。」なる記載からも明らかである。

【0006】この着色力は、顔料評価の際の一種の指標となっており、理想的にビヒクル中に分散されている場合には、粒子が微細なほど高くなることが知られている。

【0007】また、隠蔽力は、顔料を展色材で練って塗料化したものを塗布した場合に下地を見えなくする力であるが、「粉体 理論と応用」(丸善刊)によれば、顔料の粒子が小さくなるにつれ着色力や隠蔽力は増大するが、光の波長より粒子径が小さくなると隠蔽力は逆に小さくなるとの記載があり、両者のバランスを取るということは、この隠蔽力の最大点近傍を選択するということに他ならない。

【0008】一方、酸化鉄粒子においては、特開昭55-65406号公報には、平均粒径0.2μmの粉末で青みを帯びたマグネタイト粒子が黒色顔料として最も好適であり、その黒色度合は平均粒径によって左右される旨が記載されており、色相も重要な特性である。

【0009】この色相は粒子径が小さくなるほど青みを失い、赤もしくは茶系に近づく傾向にあるので、上記着色力や隠蔽力とのバランスを取ることが難しい。

【0010】また、着色顔料としての酸化鉄粒子に求められる他の特性に、樹脂との混練性が挙げられる。樹脂中での顔料の混練性、分散性が重要であることは、特公昭62-14576号公報にプロピレン系着色樹脂の色ムラの大きな原因としては黒色顔料成分の偏在によるところが大きい旨が記載されていることから明らかである。

【0011】この樹脂との混練性についても酸化鉄粒子の粒度が重要で、粒子径が大きいほど優れていると言えるが、着色力や隠蔽力とのバランスを考えた場合には限界がある。

【0012】しかしながら、微細な粒子では実用面において色相で劣ったり、凝集が著しく、樹脂との混練性の不良や各種環境での劣化等を招きやすい。

【0013】さらに、着色顔料としての酸化鉄粒子に求められる他の特性に、耐熱性が挙げられる。この耐熱性が重要であることは、特開平6-310317号公報に黒色顔料使用時には、150℃以上、殊に200℃以上の温度においても色調が安定していることが要求される旨が記載されていることから明らかである。

【0014】酸化鉄粒子として望ましい2価の鉄の品位については、例えば特開平4-130327号公報に磁性酸化鉄粒子中のFeO含有量が25~30重量%以上であるとしている。この中で、FeO含有量が25重量%以上である磁性酸化鉄粒子は黒色度が高いことが示されており、従って耐熱性の評価においてFeO含有量が高くなるべく高く保持できることが理想的である。

【0015】また、粉体の色味の変化については、下記に示す色差 ΔE にて評価することが多い。ここに ΔL はある環境の下での劣化前後のL値変化量、 Δa はa値変化量、 Δb はb値変化量である。

【0016】

【数1】

$$\text{色差 } \Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

【0017】この色差 ΔE が小さい方が粉体としての色の変化が小さく、 ΔE が0.5以下なら、一般的に目視では差がないと判断されている。また、顔料粉はバインダーと混合時の分散性に優れ、さらに焼成工程を経て製造されることが多いので、焼成の前後での ΔE が0.5以下が望ましい酸化鉄粒子であるといえる。

【0018】一般に、微細な粒子ではこの耐熱性が乏しく、その欠点を改善するために粒子表面にコバルトや亜鉛を有する特定の形態の複合酸化鉄被覆を設けた粒状マグネタイト粒子粉末が、上記特開平6-310317号公報、特開平6-310318号公報、特開平8-133744号公報、及び特開平8-133745号公報に開示されている。

【0019】しかし、このような粉末では確かに耐熱性の向上は図れるものの、適度な着色力、隠蔽力、色相、樹脂との良好な混練性を調整しようとする試みはなく、むしろ表面に設けた被覆成分により、色相への悪影響すら生じる。

【0020】以上のように、着色力、隠蔽力と色相、樹脂との混練性のバランスの取れ、かつ耐熱性に優れた酸化鉄粒子は、単に粒度を揃えたシャープな分布を有していたり、耐熱性の被覆成分を付与するのみの酸化鉄粒子では得られなかった。

【0021】従って、本発明の目的は、着色力、隠蔽力、色相、樹脂との混練性のバランスが取れ、かつ耐熱性に優れた酸化鉄粒子を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】上述の通り、単に酸化鉄粒子の粒子径を小さくすることによる隠蔽力や着色力の向上、あるいは粒子径を大きくすることによる色相や樹脂との混練性の向上には限界があり、さらに耐熱性をも向上することは難しいことから、本発明者等はただ単に粒子径を規定したり、粒度分布を揃える手段に拘泥することなく、一次粒子の小粒径側からの累積個数による粒子径に特定の関係を有し、かつ耐熱性を酸化鉄粒子に付

与することにより、上記目的が達成し得ることを知見した。

【0023】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、個数平均粒子径が0.1~1 μ m、全粒子のうちの20重量%以上の粒子内部及び／又は表面に亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上が存在し、かつ一次粒子の小粒径側からの累積個数が全粒子個数の50%、90%及び95%における粒子径をそれぞれ D_{50} 、 D_{90} 、 D_{95} としたときに、下記式(1)及び(2)を満足することを特徴とする酸化鉄粒子を提供するものである。

$$1. \quad 5D_{50} \leq D_{90} \quad \dots \quad (1)$$

$$2. \quad 5D_{50} \leq D_{95} \quad \dots \quad (2)$$

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明の酸化鉄粒子は、個数平均粒子径が0.1~1 μ m、全粒子のうちの20重量%以上の粒子内部及び／又は表面に亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上が存在し、かつ、一次粒子の小粒径側からの累積個数が全粒子個数の50%、90%及び95%における粒子径をそれぞれ D_{50} 、 D_{90} 、 D_{95} としたときに、下記式(1)及び(2)を満足する。

$$1. \quad 5D_{50} \leq D_{90} \quad \dots \quad (1)$$

$$2. \quad 5D_{50} \leq D_{95} \quad \dots \quad (2)$$

【0025】また、下記式(3)及び(4)を満足することが好ましく、下記式(5)及び(6)を満足することがさらに好ましい。

$$1. \quad 8D_{50} \leq D_{90} \quad \dots \quad (3)$$

$$2. \quad 8D_{50} \leq D_{95} \quad \dots \quad (4)$$

$$2D_{50} \leq D_{90} \quad \dots \quad (5)$$

$$3D_{50} \leq D_{95} \quad \dots \quad (6)$$

【0026】本発明の酸化鉄粒子は、 D_{50} に対し D_{90} 及び D_{95} との格差が大きい傾向にあることから、粒度分布は意図的に広がっている。かかる粒子では単純に粒径の大小が混在することによる各種特性のバランス効果はもちろんのこと、大粒径粒子間の空隙を小粒径粒子で埋めることによる樹脂への充填性向上や、樹脂への分散時に小粒径粒子がコロになることによる分散性向上等の相乗効果も期待できる。

【0027】上記式(1)及び(2)を満たさない領域における酸化鉄粒子、すなわち、 D_{50} に対し D_{90} 及び／又は D_{95} との格差が小さい傾向にある酸化鉄粒子では、粒度分布が狭くて着色力と隠蔽力、又は色相と樹脂との混練性いずれかに優れたものであるが、これら特性のバランス面では不十分なものである。

【0028】また、本発明の酸化鉄粒子は、全酸化鉄粒子のうちの20重量%以上の粒子内部及び／又は表面に亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上が存在している。この際、酸化鉄粒子の耐熱性をより向上させるためには、これら成分が粒子表面に存在してい

ることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以下の小粒径酸化鉄粒子の粒子表面に存在しているとより好ましい。これら成分が酸化鉄粒子中に存在しない場合には、耐熱性を向上させることが難しく、実用的には粒子内部及び／又は表面に亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上が存在している酸化鉄粒子の比率が酸化鉄粒子全体の20重量%以上あればよい。

【0029】特に、亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分は酸化鉄粒子全体に対し各元素に換算して合計0.2～5重量%であることが好ましく、0.3～3重量%であることがより好ましい。該成分の合計が0.2重量%未満の場合には、耐熱性の改善効果が低く、5重量%を超える場合には、耐熱性の改善効果がそれ以上上がらないばかりか、色相への悪影響が生じるおそれがある。

【0030】また、本発明の酸化鉄粒子は、酸化鉄粒子：酸化チタン粒子の重量比を6：100で混合した際の色差の測定においてL値が40以下、かつa値が0以下であることが好ましく、L値が35以下、かつa値が-0.1以下であるとさらに好ましい。このL値が40を超える場合には、着色力不足であり、a値が0を超える場合には、赤みが強くなり色相不良となる。

【0031】本発明の酸化鉄粒子は吸油量が $28\text{ml}/100\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $25\text{ml}/100\text{g}$ 以下であるとさらに好ましい。この吸油量が $28\text{ml}/100\text{g}$ を超える場合には、樹脂との混合性が不良であることに起因して、分散性が不良であり、樹脂との混練性も悪くなる。

【0032】本発明の酸化鉄粒子は、酸化チタン粒子を混合し、空気中で 180°C 、3時間処理した時の粉体の色味の変化である色差 ΔE が0.5以下であることが好ましい。上記色差 ΔE が0.5を超えると色味が変化し、耐熱性に劣るものとなる。

【0033】本発明の酸化鉄粒子は、酸化鉄粒子のみを空気中で 180°C 、3時間処理した時のFeO維持率が80%以上であることが好ましい。上記FeO維持率が80%未満の場合には色味が変化し、耐熱性に劣るものとなる。

【0034】本発明の酸化鉄粒子は、FeO含有量が18重量%以上であることが好ましい。このFeO含有量が18重量%未満の場合には、黒色度に劣るので好ましくない。

【0035】本発明の酸化鉄粒子は、走査型電子顕微鏡(SEM)観察における粒度分布上の個数平均粒子径による変動係数

【0036】

【数2】

$$C_v (-\sigma/\bar{x} \times 100)$$

【0037】が50%以上であることが好ましい。この変動係数 C_v が50%未満の場合には、酸化鉄粒子の粒度分布が狭すぎて、着色力、隠蔽力と色相、樹脂との混

練性のバランスが取れない。なお、上式において分母はSEM観察における粒度分布上の個数平均粒径(μm)、分子 σ は個数分布の粒径の標準偏差(μm)である。

【0038】本発明の酸化鉄粒子の形状は粒状(球状、六面体状、八面体状等)であれば特に限定されるものではないが、特に八面体形状であることが好ましい。この理由としては、八面体粒子は色相が球状粒子等に比べて青みが強く、磁気特性的にも飽和磁化が高い傾向にあるため、磁性トナー用、磁性キャリア用等の利用分野において有利である点が挙げられる。

【0039】本発明の酸化鉄粒子の形態は、マグネタイト(Fe_3O_4)を始めとして、マグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)やその中間組成のベルトライド化合物($\text{FeO}_x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $0 < x < 1$)、及びこれらの単独又は複合化合物中の粒子内部及び／又は表面に亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも1種以上が存在するスピネルフェライト粒子であれば良く、その他、Mn、Ni、Cu、Mg、Ti、Co、Zr、W、Mo、P等を必要な特性に応じて含んでも良いが、特に Fe^{2+} 含有量が多くて黒色度の高いマグネタイトを主成分とするものがより好ましい。

【0040】さらに、本発明の酸化鉄粒子は、分散性を向上させるために、有機処理剤等による表面処理を施したものであっても良い。

【0041】次に、本発明の酸化鉄粒子の具体的な製造方法の一例について説明する。本発明の酸化鉄粒子は、 Fe^{2+} を含有する第一鉄塩水溶液をアルカリ水溶液で中和して得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化することにより酸化鉄粒子を製造するにあたり、酸化鉄粒子の粒径を制御する因子を適度に調節し、かつ亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上添加した酸化鉄粒子を一種以上、二種以上の粒径の異なる酸化鉄粒子を製造した後、酸化鉄粒子を含むスラリー状態のまま、均一に混合する方法により製造できる。具体的には例えば次のような組合せがあるが、これらに限定されることはない。

ア、二種以上の粒径の異なる酸化鉄粒子を製造するにあたり、一種以上は亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分を含有しない酸化鉄粒子(以下、酸化鉄粒子甲という)とし、他の一種以上は亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上含有した酸化鉄粒子(以下、酸化鉄粒子乙という)とし、酸化鉄粒子乙の重量比率が酸化鉄粒子全体の合計20%以上となるように混合して所望の酸化鉄粒子を製造する方法。

イ、上記アで製造した混合酸化鉄粒子の表面に亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上を被着して所望の酸化鉄粒子を製造する方法。

ウ、二種以上の粒径の異なる酸化鉄粒子を製造するにあたり、一種以上は亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分を

有しない酸化鉄粒子（酸化鉄粒子甲）とし、他の一種以上は亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上を表面に被着した酸化鉄粒子（以下、酸化鉄粒子丙という）とし、酸化鉄粒子丙の重量比率が酸化鉄粒子全体の合計20%以上となるように混合して所望の酸化鉄粒子を製造する方法。

エ、上記で製造した混合酸化鉄粒子の表面に亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上を被着して所望の酸化鉄粒子を製造する方法。

オ、二種以上の粒径の異なる酸化鉄粒子甲（甲1、甲2、…）を混合し、混合酸化鉄粒子の表面に亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上を被着して所望の酸化鉄粒子を製造する方法。

【0042】 Fe^{2+} を含有する第一鉄塩水溶液をアルカリ水溶液で中和して得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化することにより酸化鉄粒子を製造する方法は、酸化鉄粒子の製造方法としてごく一般的であるが、通常、酸化鉄粒子に目的の特性を安定的に与えたり、粒度分布を狭くしたりするためには、パッチスケールで得られた酸化鉄粒子をそのまま後処理するのが普通である。

【0043】本発明者等は、そうしたシャープな粒度分布に拘泥することなく、一次粒子の小粒径側からの累積個数による粒子径に特定の関係を満足し、かつ耐熱性を兼ね備えた酸化鉄粒子を製造するための製造条件を吟味した結果、上記方法により本発明の酸化鉄粒子の製造が可能なることを見出したのである。

【0044】酸化鉄粒子の製造方法において、粒径に影響を与える制御因子としては、反応温度、酸化速度、シード量、使用酸化性ガス、過剰なアルカリ成分量等をコントロールすることが知られているが、本発明においては、上記因子を制御して予め粒径の異なり、かつその粒径に応じ亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上を添加した酸化鉄粒子を一種以上含む二種以上の粒径の異なる酸化鉄粒子を用意し、均一に混合することが重要である。

【0045】また、二種以上の粒径の異なる酸化鉄粒子を用意する際には、各々の酸化鉄粒子の粒子内部及び／又は表面に存在する亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分が酸化鉄粒子全体に対して各元素に換算して合計0.2～5重量%であれば良いが、大粒径側が持つ耐熱性を考慮すると、個数平均粒子径が0.1～0.25 μm の小粒径側の酸化鉄粒子の粒子内部及び／又は表面に存在する亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分が酸化鉄粒子全体に対して各元素に換算して各々0.2～5重量%であれば実用上差し支えない。このように亜鉛、ケイ素、アルミニウム成分の少なくとも一種以上を添加することにより製造された酸化鉄粒子の重量比率が酸化鉄粒子全体の合計20%以上となるように調整すればよい。

【0046】また、酸化鉄粒子中の上記成分の存在部位

も表面被覆が好ましく、その際には該成分と第一鉄塩を混合したスラリーを酸化反応させることにより生成する複合酸化鉄として被覆するのがより好ましい。

【0047】また、上記成分と第一鉄塩の混合モル比は、亜鉛、ケイ素、アルミニウム合計元素モル数／第一鉄塩モル数で0.1～0.9、好ましくは0.2～0.5とすることが好ましい。この比が0.1未満の場合には、十分な耐熱性が得られず、0.9を超える場合には、被覆層が粒子表面より剥離したり、磁気特性が低下する。

【0048】また、本発明の酸化鉄粒子は意図的にブロードな粒度分布とする必要があるので、例えば二種の粒径の異なる酸化鉄粒子を用いる場合、（大粒径酸化鉄粒子の個数平均粒子径）／（小粒径酸化鉄粒子の個数平均粒子径）を1.5以上に調整する必要があり、好ましくは2以上である。この数値が1.5未満だと、式（1）及び（2）を満足することが難しい。

【0049】

【実施例】以下、実施例等により本発明を具体的に説明する。

【0050】〔製造例1〕表1に示すように、 Fe^{2+} を2.0mol/l含有する硫酸第一鉄水溶液50リットルと4.0mol/lの水酸化ナトリウム55リットルとを混合攪拌し、水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液を得た。この反応水溶液の温度を90℃に保ちながら、20リットル/minの空気を通気し、酸化反応を終了させ、八面体形状の酸化鉄粒子を含むマグネタイトスラリーAを得た。

【0051】〔製造例2〕表1に示すように、 Fe^{2+} を2.0mol/l含有する硫酸第一鉄水溶液50リットルと4.0mol/lの水酸化ナトリウム52リットルとを混合攪拌し、水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液を得た。この反応水溶液の温度を80℃に保ちながら、50リットル/minの空気を通気し、酸化反応を終了させ、マグネタイトスラリーBを得た。なお、このマグネタイトスラリーBに含まれる酸化鉄粒子の粒径は製造例1で製造したマグネタイトスラリーAに含まれる酸化鉄粒子よりも小粒径である。

【0052】〔製造例3〕表1に示すように、製造例2において反応を終了したスラリーに Fe^{2+} を2.0mol/l含有する硫酸第一鉄水溶液2.7リットルとZn $^{2+}$ を2.0mol/l含有する硫酸亜鉛水溶液1.1リットルを投入し、再び空気を通気し、酸化反応を終了させ、マグネタイトを主成分とする酸化鉄粒子スラリーCを得た。

【0053】〔製造例4〕表1に示すように、製造例3において反応を終了したスラリーに Fe^{2+} を2.0mol/l含有する硫酸第一鉄水溶液2.7リットルとZn $^{2+}$ を2.0mol/l含有する硫酸亜鉛水溶液1.1リットルを投入し、再び空気を通気し、酸化反応を終了さ

(6)

9

せ、マグネタイトを主成分とする酸化鉄粒子スラリーDを得た。

【0054】〔製造例5〕表1に示すように、製造例2において反応を終了したスラリーを、pHが9となるように調整しながらケイ酸塩を1.0mol/l含有するケイ酸ナトリウム水溶液2.6リットルを投入し、15分間攪拌した。さらに、このスラリーを、pHが7.5となるように調整しながら Al^{3+} を2.0mol/l含有する硫酸アルミニウム水溶液2.7リットルを投入し、15分間攪拌し、マグネタイトを主成分とする酸化鉄粒子スラリーEを得た。

【0055】〔製造例6〕表1に示すように、製造例1において反応を終了したスラリーAと製造例2において反応を終了したスラリーBをスラリー濃度から換算した酸化鉄粒子重量比で3:1となるように攪拌・混合し、混合スラリーFを得た。

【0056】〔製造例7〕表1に示すように、製造例1において反応を終了したスラリーAと製造例2において反応を終了したスラリーBをスラリー濃度から換算した酸化鉄粒子重量比で2:1となるように攪拌・混合し、混合スラリーGを得た。

【0057】〔製造例8〕表1に示すように、製造例1において反応を終了したスラリーAと製造例2において反応を終了したスラリーBをスラリー濃度から換算した酸化鉄粒子重量比で1:1となるように攪拌・混合し、混合スラリーHを得た。

【0058】〔製造例9〕表1に示すように、製造例1において反応を終了したスラリーAと製造例3において反応を終了したスラリーCをスラリー濃度から換算した酸化鉄粒子重量比で1:1となるように攪拌・混合し、混合スラリーIを得た。

【0059】〔実施例1〕表2に示すように、混合スラリーFを、pHが9になるように調整しながら Zn^{2+} を2.0mol/l含有する硫酸亜鉛水溶液1.1リットルを投入し、15分間攪拌した。得られた酸化鉄粒子スラリーを通常の濾過、洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイトを主成分とする酸化鉄粒子を得た。

【0060】〔実施例2〕表2に示すように、スラリー濃度から換算した酸化鉄粒子重量比でスラリーA:スラリーC=3:1となるように攪拌・混合した混合スラリーを通常の濾過、洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイトを主成分とする酸化鉄粒子を得た。

【0061】〔実施例3〕表2に示すように、混合スラリーGに、 Fe^{2+} を2.0mol/l含有する硫酸第一鉄水溶液2.7リットルと Zn^{2+} を2.0mol/l含有する硫酸亜鉛水溶液1.1リットルを投入した後、20リットル/minの空気を通気し、酸化反応を一旦終了させた。このスラリーに、再度 Fe^{2+} を2.0mol/l含有する硫酸第一鉄水溶液2.7リットルと Zn^{2+} を2.0mol/l含有する硫酸亜鉛水溶液1.1リッ

トルを投入した後、再び空気を通気し、酸化反応を終了させた。得られた酸化鉄粒子スラリーを通常の濾過、洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイトを主成分とする酸化鉄粒子を得た。

【0062】〔実施例4〕表2に示すように、スラリー濃度から換算した酸化鉄粒子重量比でスラリーA:スラリーD=2:1となるように攪拌・混合した混合スラリーを通常の濾過、洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイトを主成分とする酸化鉄粒子を得た。

【0063】〔実施例5〕表2に示すように、混合スラリーHに、 Fe^{2+} を2.0mol/l含有する硫酸第一鉄水溶液6.5リットルと Al^{3+} を2.0mol/l含有する硫酸アルミニウム水溶液2.7リットルを投入した後、20リットル/minの空気を通気し、酸化反応を終了させた。得られた酸化鉄粒子スラリーを通常の濾過、洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイトを主成分とする酸化鉄粒子を得た。

【0064】〔実施例6〕表2に示すように、スラリー濃度から換算した酸化鉄粒子重量比でスラリーA:スラリーE=1:1となるように攪拌・混合した混合スラリーを通常の濾過、洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイトを主成分とする酸化鉄粒子を得た。

【0065】〔実施例7〕表2に示すように、混合スラリーIを、pHが7.5となるように調整しながら Al^{3+} を2.0mol/l含有する硫酸アルミニウム水溶液2.7リットルを投入し、15分間攪拌した。得られた酸化鉄粒子スラリーを通常の濾過、洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイトを主成分とする酸化鉄粒子を得た。

【0066】〔比較例1〕スラリーAを通常の濾過、洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイト粒子を得た。

【0067】〔比較例2〕スラリーBを通常の濾過、洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイト粒子を得た。

【0068】〔比較例3〕スラリーFを通常の濾過、洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイト粒子を得た。

【0069】〔比較例4〕スラリーGを通常の濾過、洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイト粒子を得た。

【0070】〔比較例5〕スラリーHを通常の濾過、洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイト粒子を得た。

【0071】このようにして得られたマグネタイトを主成分とする酸化鉄粒子の各特性（添加元素含有率、粒径、樹脂との混練、成形後の着色力及び色相、酸化チタン混合時の樹脂との混練、成形後の着色力、色相及び色ムラ、180℃、3時間耐熱試験におけるFeO含有率と維持率、酸化チタン混合粉の180℃、3時間耐熱試

50

験における着色力及び色相と ΔE 、吸油量)について下記の方法により評価した。結果を表3に示す。

【0072】＜評価方法＞

(1) 添加元素含有率

サンプルを溶解し、ICPにて測定した。

(2) 粒径

走査型電子顕微鏡で1万倍の写真を撮影し、200個の粒子のフェレ径を測定した。このデータをもとに、試料の個数平均径、小粒径側から積算した累積個数粒子径 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} を求めた。

(3) 酸化チタン混合時の着色力及び色相

試料を1.2g、酸化チタン粒子(石原産業(株)製A-100)20g、スチールボール(6mmφ)100gをガラス製ボットに入れ、シェーカーを用いて、500rpmで5分間混合した。得られた粉末をベレット状に成形し、色差計(東京電色社製、カラーアナライザーTC-1800型)にてL、a、b値を測色した。

(4) 樹脂との混練、成形後の着色力、色相、色ムラ

(試料と樹脂による成形プレートの作成) 試料0.4重量部とエチレン含有量8重量%、MFR1.8のエチレン・プロピレン・ブロック共重合体100重量部をV型ブレンダーを用い、20分間混合した後、一軸押出機で造粒し、着色ベレットを作成した。このベレットを用いて射出成形機(多機製作所製)にて350mm×100mm×2mmの成形プレートを作成した。

(酸化チタンを混合した試料と樹脂による成形プレートの作成) 上記試料に代えて、上記(3)にて得られた試料を含む酸化チタン混合粉末7.6重量部とした以外は、上記試料と樹脂による成形プレートの作成方法と同様に成形プレートを作成した。上記方法にて作成した成形プレートを、色差計(東京電色社製、カラーアナ*

*ライザーTC-1800型)を用いてL、a、b値を測色した。また、酸化チタン含有の成形プレートの色ムラを観察し、色ムラが全く確認されなかったものを○、やや色ムラが見られるものを△、明らかに色ムラが確認されたものを×とした。

(5) 180℃、3時間耐熱試験におけるFeO含有率と維持率

過マンガン酸カリウム標準液による酸化還元滴定法を用いて、予め試料のFeO含有率を測定した。次に試料を時計皿に入れ、通風型乾燥機(タバイエスベック製オープン、PH-201型)にて、180℃、3時間保持した後、再びFeO含有率を測定し、下式に従ってFeO維持率を算出した。

FeO維持率(%) = 熱処理後FeO含有率(重量%) / 熱処理前FeO含有率(重量%) × 100

(6) 酸化チタン混合粉の180℃、3時間耐熱試験における着色力及び色相と ΔE

上記(3)にて得られた粉末を時計皿に入れ、通風型乾燥機(タバイエスベック製オープン、PH-201型)にて、180℃、3時間保持した後、上記(3)の方法でベレット成形し、測色した。また、 ΔL 、 Δa 、 Δb 値より ΔE を下記の式にて計算した。

【0073】

【数3】

$$\text{色差 } \Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

【0074】(7) 吸油量

JIS K 5101(1978)に記載されている方法でアamani油を使用して測定した。

【0075】

【表1】

	酸化鉄	試料	第一段反応条件				第二段反応条件				第三段反応条件			
			第一鉄塩水溶液		アルカリ水溶液		第一鉄塩水溶液		添加元素		第一鉄塩水溶液		添加元素	
			濃度 (mol/L)	液量 (L)	濃度 (mol/L)	液量 (L)	濃度 (mol/L)	液量 (L)	濃度 (mol/L)	液量 (L)	濃度 (mol/L)	液量 (L)	濃度 (mol/L)	液量 (L)
製	1	A	2.0	5.0	4.0	5.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	B	2.0	5.0	4.0	6.2	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	C	2.0	5.0	4.0	5.2	2.0	2.7	Zn	2.0	1.1	-	-	-
	4	D	2.0	5.0	4.0	5.2	2.0	2.7	Zn	2.0	1.1	2.0	2.7	Zn
	5	E	2.0	5.0	4.0	6.2	-	-	Si	1.0	2.6	-	-	A1
造	6	F	酸化反応を終了したスラリーA及びBをA:B=3:1で混合				-	-	-	-	-	-	-	-
	7	G	酸化反応を終了したスラリーA及びBをA:B=2:1で混合				-	-	-	-	-	-	-	-
	8	H	酸化反応を終了したスラリーA及びBをA:B=1:1で混合				-	-	-	-	-	-	-	-
	9	I	酸化反応を終了したスラリーA及びCをA:C=1:1で混合				-	-	-	-	-	-	-	-

【0076】

【表2】

	出発原料	第一段反応条件						第二段反応条件					
		第一鉄塩水溶液			添加元素			第一鉄塩水溶液			添加元素		
		濃度 (mol/l)	濃度 (g/l)	濃度 (mol/l)	濃度 (g/l)	濃度 (mol/l)	濃度 (g/l)	濃度 (mol/l)	濃度 (g/l)	濃度 (mol/l)	濃度 (g/l)	濃度 (mol/l)	濃度 (g/l)
実施例	1	F	100%	—	—	Zn	2.0	1.1	—	—	—	—	—
	2	A:C	3:1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	G	100%	2.0	2.7	Zn	2.0	1.1	2.0	2.7	Zn	2.0	1.1
	4	A:D	2:1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	H	100%	2.0	0.5	Al	2.0	2.7	—	—	—	—	—
	6	A:E	1:1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	7	I	100%	—	—	Al	2.0	2.7	—	—	—	—	—
比較例	1	A	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	B	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	F	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	G	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
例	5	H	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	H	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0077】

* * 【表3】

	原料成分含有率 (%)			粒 径 (μm)			材料と他成分による成形 プレートの色力・色相			酸化チタンを混合した成形 プレートの色力・色相・色ムラ			180℃3時間 耐熱試験 FeC ₂ O ₄ 添加			酸化チタンを混合した180℃3時間耐熱試験 (着色力・色相)			試験 結果				
	Si	Al	Zn	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₅	L	a	b	L	a	b	色 ムラ	耐熱 試験 (%)	FeC ₂ O ₄ 添加 (%)	L	a	b		L	a	b	ΔE _{uv} (Jd)
実施例	1	—	—	1.0	0.37	0.28	0.08	10.35	0.03	-0.05	43.09	-1.21	-4.93	○	25.0	23.8	35.5	-0.49	0.30	35.02	-0.43	0.49	21
	2	—	—	0.3	0.37	0.27	0.10	10.28	0.04	-0.05	43.22	-1.28	-4.93	○	25.4	23.7	35.67	-0.46	0.35	35.04	-0.38	0.35	20
	3	—	—	2.0	0.35	0.25	0.08	10.39	0.04	-0.11	43.75	-1.27	-4.65	○	25.8	24.1	35.47	-0.42	0.34	34.85	-0.48	0.47	21
	4	—	—	0.7	0.35	0.28	0.05	11.59	0.22	0.21	44.92	-0.98	-3.54	○	25.2	23.6	35.1	-0.40	0.35	35.05	-0.35	0.32	20
	5	—	1.0	—	0.28	0.20	0.08	10.88	-0.10	-0.05	43.35	-1.10	-4.29	○	25.8	22.2	35.0	-0.27	0.34	34.11	-0.05	0.30	21
	6	0.3	0.5	—	0.28	0.20	0.08	10.03	-0.05	-0.05	43.72	-1.10	-4.91	○	25.5	22.6	34.8	-0.25	0.35	34.15	-0.11	0.47	23
	7	—	1.0	0.5	0.28	0.24	0.03	10.12	0.04	0.10	43.88	-1.09	-4.02	○	25.6	23.1	34.02	-0.28	0.33	34.17	-0.17	0.44	22
比較例	1	—	—	—	0.54	0.51	0.19	12.08	-0.11	-0.22	43.32	-1.63	-4.23	×	25.9	23.8	35.5	-0.64	0.37	34.65	-0.70	0.57	22
	2	—	—	—	0.23	0.24	0.35	11.22	0.71	0.79	43.92	-0.23	-2.25	×	25.1	19.8	40.6	0.25	0.47	34.04	0.42	0.38	25
	3	—	—	—	0.37	0.28	0.10	11.92	0.11	0.15	45.18	-0.82	-3.76	△	25.6	20.5	37.1	-0.43	0.29	34.28	-0.49	0.34	24
	4	—	—	—	0.35	0.25	0.05	10.84	0.19	0.44	43.27	-0.51	-3.55	△	25.5	19.4	34.0	-0.40	0.35	34.35	-0.37	0.35	24
	5	—	—	—	0.28	0.20	0.08	10.09	0.39	0.11	42.33	-0.39	-3.27	△	26.3	17.1	35.0	-0.31	0.42	34.25	-0.23	0.33	1.35

【0078】表3の結果から明らかな通り、実施例1～7の酸化鉄粒子は、 $1.5 D_{50} \leq D_{90}$ 、かつ $2.5 D_{50} \leq D_{95}$ を満たしており、酸化チタン混合時や樹脂との成形品の着色力及び色相が良好な数値を示し、成形品にも色ムラは見られず、かつ耐熱性も充分良好であった。

【0079】これに対し、比較例1～5の酸化鉄粒子は、 $1.5 D_{50} \leq D_{90}$ 、かつ $2.5 D_{50} \leq D_{95}$ を満たしておらず、酸化チタン混合時や樹脂との成形品の着色力及び色相に劣り、成形品にも色ムラが生じ、かつ耐熱性※

※にも劣るものであった。

【0080】

【発明の効果】本発明に係わる酸化鉄粒子は、粒度分布に関して小粒径側からの累積個数による粒子径に特徴を有し、着色力、隠蔽力、色相、樹脂との混練性のバランスが取れ、かつ耐熱性に優れていることから、塗料用、インキ用、磁性トナー用、磁性キャリア用、ゴム・プラスチック用の着色顔料等の用途に好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

// C 09 C 1/24

識別記号

F I

G 03 G 9/10

テーマコード(参考)

3 1 1